

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
_____ Кружаев В.В.
«___» _____ 2013

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.1.2.2.3 Плана реализации мероприятий Программы развития
УрФУ на 2013 год

ПО ТЕМЕ:

Исследование физико-химических свойств сложных оксидов $YBa(Co,Me)_2O_{5+\delta}$
(Me=Fe,Ni,Cu) в качестве материала катода для среднетемпературного твердооксидного
топливного элемента
(Заключительный)

Зав.кафедрой

(подпись, дата)

д.х.н., проф. В.А. Черепанов

Научный руководитель

(подпись, дата)

д.х.н., проф. В.А. Черепанов

Исполнитель

(подпись, дата)

А.С. Урусова

Екатеринбург 2013

РЕФЕРАТ

1. ФИО автора (ов): Урусова Анастасия Сергеевна (Urusova Anastasiya Sergeevna)
2. Аннотация: Сложные оксиды состава $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) с $0.0 \leq x \leq 1.0$ были синтезированы по глицерин-нитратной технологии и аттестованы рентгенографически, термогравиметрически, дилатометрически и с использованием химического анализа. Из рентгенографических данных было установлено, что однофазные сложные оксиды $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ образуются в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.7$, для медь-замещенных образцов область гомогенности $0.0 \leq x \leq 0.6$. При замещении кобальта на никель был получен единственный сложный оксид состава $\text{YBaCo}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$. Кристаллическая структура оксидов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) была описана в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр. $P4/mmm$). Для всех однофазных образцов из рентгенографических данных методом полнопрофильного анализа Ритвелда были вычислены параметры кристаллической решетки. Кислородная нестехиометрия исследуемых твердых растворов была изучена термогравиметрически в интервале температур 298 – 1373 К на воздухе. Установлено, что постепенное замещение кобальта на железо приводит к увеличению содержания кислорода в образцах, а замещение на медь или никель – к его уменьшению. Термическое расширение сложных оксидов состава $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Cu}$) было изучено на дилатометре Netzsch DIL 402C в интервале температур 298 – 1273 К на воздухе. Химическая совместимость сложных оксидов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}$) по отношению к материалу электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$) изучена методом контактных отжигов в температурном интервале 1073–1373 К на воздухе, смесь с массовым отношением 1:1 отжигали в течение 24 часов с последующим рентгенографическим анализом. Polycrystalline $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) samples with $0.0 \leq x \leq 1.0$ were synthesized by a glycerol-nitrate route and characterized by X-ray diffraction, thermogravimetric and chemical analysis and dilatometry. According to the results of XRD analysis the homogeneity range for the $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ solid solutions appears within $0.0 \leq x \leq 0.7$, for the $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ $0.0 \leq x \leq 0.6$. Gradual substitution of cobalt by nickel leads to the formation of $\text{YBaCo}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$. All $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) solid solutions were founded to have tetragonal structure (sp. gr. $P4/mmm$). The unit cell parameters were refined using Rietveld full-profile analysis. Oxygen nonstoichiometry of the $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) solid solutions was measured by means of thermogravimetric technique within the temperature range 298 – 1373 K in air. Gradual substitution of cobalt by iron leads to the increase of oxygen content while introduction of copper or nickel significantly decrease it. Thermal expansion of $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) were studied using Netzsch DIL 402C dilatometer within the temperature range 298 – 1273 K in air. Chemical compatibility with the electrolyte materials $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ and $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ have been checked within the temperature range 1173–1373 K by means of annealing of the corresponding mixtures with 1:1 weight ratio during 24 h in air with following XRD analysis.

3. Ключевые слова: Твердооксидный топливный элемент, слоистый перовскит, кристаллическая структура, рентгенографическое исследование, термогравиметрический и химический анализ, термическое расширение (Solid oxide fuel cell, layered perovskite, crystal structure, X-ray diffraction, thermogravimetric and chemical analysis, thermal expansion).
4. Тема отчета: Исследование физико-химических свойств сложных оксидов $\text{YBa}(\text{Co}, \text{Me})_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) в качестве материала катода для среднетемпературного твердооксидного топливного элемента (Investigation of physico-chemical properties of the complex oxides $\text{YBa}(\text{Co}, \text{Me})_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) as the cathode material for the intermedium temperature solid oxide fuel cell).

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| РЕФЕРАТ | 3 |
| ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ..... | 6 |
| ВВЕДЕНИЕ | 7 |
| ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ..... | 8 |
| 1. Кристаллическая структура сложных оксидов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me=Fe, Ni, Cu) | 8 |
| 2. Кислородная нестехиометрия $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me=Fe, Ni, Cu)..... | 18 |
| 3. Термомеханические свойства оксидов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me = Fe, Cu)..... | 23 |
| 4. Химическая совместимость кобальтитов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me = Fe, Cu) с различными электролитами..... | 25 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ..... | 28 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ | 29 |

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

- РЗЭ – редкоземельный элемент;
- ЩЗЭ – щелочноземельный элемент;
- T – температура;
- K – Кельвин;
- a, b, c – параметры элементарной ячейки;
- P_{O_2} – парциальное давление кислорода;
- x – содержание 3d-металла в $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$;
- z – содержание иттрия в $Ba_{1-z}Y_zFeO_{3-\delta}$ и в $Ba_{1-z}Y_zFe_{1-a}Co_aO_{3-\delta}$;
- a – содержание кобальта в $Ba_{1-z}Y_zFe_{1-a}Co_aO_{3-\delta}$;
- V – объем элементарной ячейки;
- РФА – рентгенофазовый анализ;
- R_{Br} – брэгговский фактор сходимости;
- R_f – структурный фактор сходимости;
- R_p – профильный фактор сходимости;
- δ – кислородная нестехиометрия;
- r – радиус иона;
- I/I_0 – относительная интенсивность рассеяния рентгеновского излучения;
- d – межплоскостное расстояние;
- λ – длина волны излучения;
- Θ – угол рассеяния;
- n – порядок отражения;
- ТГА – термогравиметрический анализ;
- ТОТЭ – твердооксидный топливный элемент;
- ЭО – относительная электроотрицательность;
- КТР – коэффициент термического расширения;
- Номенклатура Крегера-Винка:
- $V_O^{\bullet\bullet}$ – вакансии кислорода;
- Fe_{Co}^{\bullet} – ион железа на месте кобальта с эффективным зарядом +1;
- Ni_{Co}' – ион никеля на месте кобальта с эффективным зарядом – 1;
- Cu_{Co}' – ион меди на месте кобальта с эффективным зарядом – 1.

ВВЕДЕНИЕ

Сложные оксиды со структурой перовскита $ABO_{3\pm\delta}$, содержащие в узлах А РЗЭ или ЩЗЭ, в узлах В – 3d-металл (Cu, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) являются перспективными материалами для использования в качестве электродов высокотемпературных топливных элементов, кислородных датчиков, катализаторов дожигания выхлопных газов, кислородных мембран [1–4]. Такое широкое применение указанных соединений обусловлено высокой стабильностью структуры перовскита, что позволяет в широких пределах варьировать состав по кислороду и проводить легирование катионами в А- и/или В-позициях решетки с минимальным изменением структуры и целенаправленным изменением требуемых целевых свойств.

Сравнительно недавно было обнаружено, что частичное замещение РЗЭ на катионы бария не приводит к образованию твердых растворов с общей формулой $A_{1-x}A'_xBO_{3-\delta}$, а при $x = 0.5$ происходит упорядочение ионов лантаноида и щелочноземельного металла в А подрешетке, ведущее к появлению плоскостей содержащих только лантаноид, либо барий. Это приводит к формированию новых слоистых структур состава $AA'B_2O_{5+\delta}$ [5–8]. В настоящее время слоистые перовскитоподобные фазы $AA'B_2O_{5+\delta}$ вызывают повышенный интерес исследователей, вследствие удачного сочетания их физико-химических свойств. Данные соединения обладают высокой электронно-ионной проводимостью, подвижностью ионов в кислородной подрешетке, гигантским магнитосопротивлением [1–2, 5–7].

Для успешной эксплуатации соединений $AA'B_2O_{5+\delta}$ необходимы знания условий их получения, границ существования, кристаллической структуры, зависимости физико-химических свойств и нестехиометрии от температуры.

Настоящая работа посвящена изучению синтеза, кристаллической структуры и свойств сложных оксидов в системах $YBaCo_{2-x}M_xO_{5+\delta}$ ($M=Fe, Ni, Cu$).

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

1. Кристаллическая структура сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me=Fe, Ni, Cu)

Квалификация исходных компонентов для приготовления образцов для исследований, температуры и время прокаливания для удаления адсорбированной влаги и газов приведены в таблице 1. При синтезе через прекурсоры использовали азотную кислоту HNO_3 (квалификация ч.д.а.) и глицерин $C_3H_8O_3$ (квалификация ч.д.а.). Металлические кобальт и никель получали восстановлением из соответствующих оксидов при 673 – 873 К в токе водорода.

Таблица 1

Квалификация и режимы отжига исходных компонентов

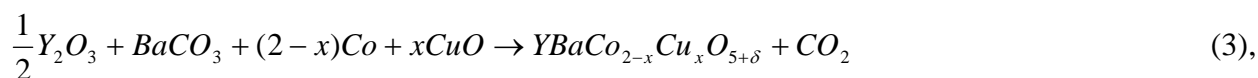
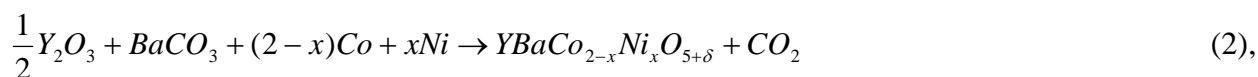
| Реактив | Квалификация | Температура прокаливания, К | Время прокаливания, ч |
|-------------------------|--------------|-----------------------------|-----------------------|
| Y_2O_3 | ИтО-В | 1373 | 12 |
| CuO | ч.д.а. | 673 | 2 |
| $FeC_2O_4 \times 2H_2O$ | ч.д.а. | - | - |
| $BaCO_3$ | ос.ч. | 823 | 3 |

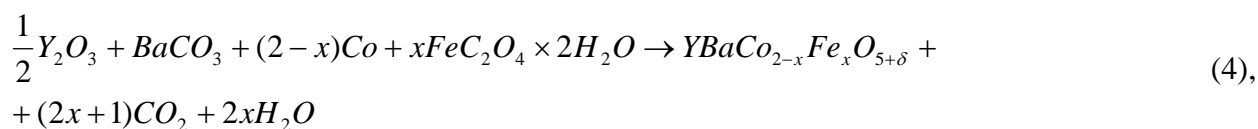
Оксид иттрия, вследствие его высокой гигроскопичности, после прокаливания вынимали из разогретой печи, охлаждали в эксикаторе и взвешивали в закрытых бюксах известной массы. Навески необходимых компонентов рассчитывали по известной массе Y_2O_3 по формуле:

$$m_x = \frac{n_x M_x m_{Y_2O_3}}{n_{Y_2O_3} M_{Y_2O_3}}, \quad (1)$$

где m_x – масса навески компонента x , г; $m_{Y_2O_3}$ – масса навески Y_2O_3 , г; $M_{Y_2O_3}$ – молекулярная масса Y_2O_3 , г/моль; M_x – молекулярная масса компонента x , г/моль; $n_{Y_2O_3}$, n_x – количества молей Y_2O_3 и компонента x в уравнении реакции синтеза требуемого сложного оксида, соответственно.

Расчет навесок реакционных смесей осуществляли в соответствии со схемами реакций (баланс по кислороду не производили):





Навески требуемых исходных компонентов, взятых в соответствующих стехиометрических количествах, растворяли в небольшом избытке разбавленной азотной кислоты при нагревании. Далее к раствору добавляли эквимольное количество глицерина и раствор выпаривали. Полученный сухой остаток медленно нагревали до температуры 1273 – 1373 К. Дальнейший обжиг образцов при получении оксидных фаз со структурой двойного перовскита проводили при определенной температуре (в зависимости от состава 1273 – 1373 К) в течение 100 – 120 часов, с последующим охлаждением до комнатной температуры со скоростью 100°/час.

Для определения фазового состава и проведения структурных исследований, съемку исследуемых образцов проводили на дифрактометрах Дрон–6 и Дрон–УМ1 в медном излучении ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) с применением монохроматора из пиролитического графита в интервале углов $10^\circ \leq 2\Theta \leq 120^\circ$ с шагом 0.02 или 0.04, выдержкой в точке от 2 до 10 секунд, в зависимости от поставленных задач. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета “fpeak”.

Параметры элементарных ячеек были рассчитаны в программе “Celref 3” и уточнены методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе “Fullprof 2008”. В основе этой программы лежит сравнение экспериментального профиля дифрактограмм с теоретически рассчитанным для данной структуры. При этом могут быть уточнены как профильные параметры (полуширины линий, масштабный коэффициент, параметр функции, описывающий профиль, постоянные кристаллической ячейки, коэффициенты фона, общий тепловой фактор), так и структурные параметры (координаты атомов, заселенность позиций).

Критериями качества уточнения являлись факторы сходимости: профильный – R_p , взвешенный профильный – R_{wp} , брэгговский – R_{Br} , структурный – R_f и ожидаемый – R_{exp} .

Уточнение кристаллической структуры было выполнено методом Ритвелда с использованием профильной функции псевдо-Войта.

Кобальтит иттрия–бария состава $YBaCo_2O_{5+\delta}$ был синтезирован по глицерин-нитратной технологии. По результатам РФА установлено, что полученный оксид, медленно охлажденный с 1373 К до комнатной температуры на воздухе, был однофазным.

Сложный оксид $YBaCo_2O_{5+\delta}$ кристаллизуется в тетрагональной ячейке $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$, где a_p – параметр ячейки кубического перовскита (пр. гр. $P4/mmm$). Утроение параметров a и b происходит в результате упорядочения кислородных вакансий

в слое YO_δ , удвоение параметра c происходит вследствие чередования ионов иттрия и бария в разных плоскостях.

На рисунке 1 представлена рентгенограмма кобальтита $YBaCo_2O_{5+\delta}$, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда. Параметры элементарной ячейки $YBaCo_2O_{5+\delta}$: $a = b = 11.616 \text{ \AA}$, $c = 7.494 \text{ \AA}$, что неплохо согласуется с данными, представленными в работах [9-11].

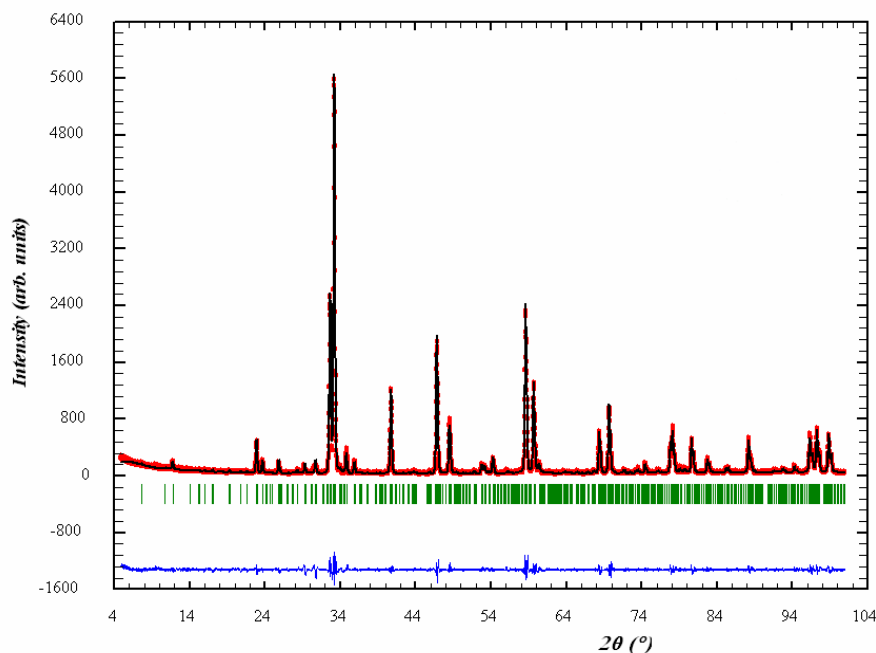


Рис. 1. Рентгенограмма $YBaCo_2O_{5+\delta}$, обработанная по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром.

Кобальтит иттрия-бария $YBaCo_2O_{5+\delta}$ устойчив на воздухе в широком температурном интервале (рис. 2). Согласно рентгенографическим данным *in situ* в интервале температур $298 \leq T, K \leq 1073$ и $P_{O_2} = 0.21$ атм кристаллическая структура $YBaCo_2O_{5+\delta}$ не изменяется и во всех случаях хорошо описывается тетрагональной ячейкой типа $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ (пр. гр. $P4/mmm$).

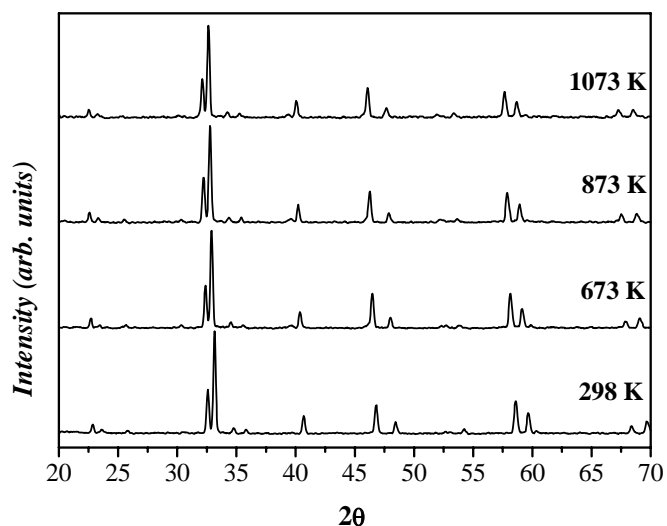


Рис. 2. Рентгенографические данные для $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$.

Параметры элементарной ячейки сложного оксида $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ рассчитывали в программе “Celref 3” и уточняли методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе “Fullprof 2008. Уточненные параметры элементарной ячейки $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ приведены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры элементарной ячейки $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ в температурном интервале $298 \leq T$, $K \leq 1073$ (пр. гр. $P4/mmm$)

| T, K | $a, \text{\AA}$ | $c, \text{\AA}$ | $V, (\text{\AA})^3$ | R_{Br} | R_f | R_p |
|--------|-----------------|-----------------|---------------------|----------|-------|--------|
| 298 | 11.629(1) | 7.503(1) | 1014.75(3) | 1.34% | 2.03% | 8.80% |
| 673 | 11.703(1) | 7.567(1) | 1036.45(1) | 2.04% | 3.14% | 12.50% |
| 873 | 11.750(1) | 7.585(1) | 1047.31(1) | 1.66% | 3.06% | 10.90% |
| 1073 | 11.791(1) | 7.617(1) | 1059.01(2) | 2.17% | 2.58% | 12.20% |

На рисунке 3 представлены зависимости параметров элементарной ячейки $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ от температуры ($298 \leq T$, $K \leq 1073$) на воздухе. С ростом температуры происходит монотонное увеличение параметра a , c и объема элементарной ячейки сложного оксида $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, вследствие возрастания энергии колебания атомов в решетке при увеличении температуры.

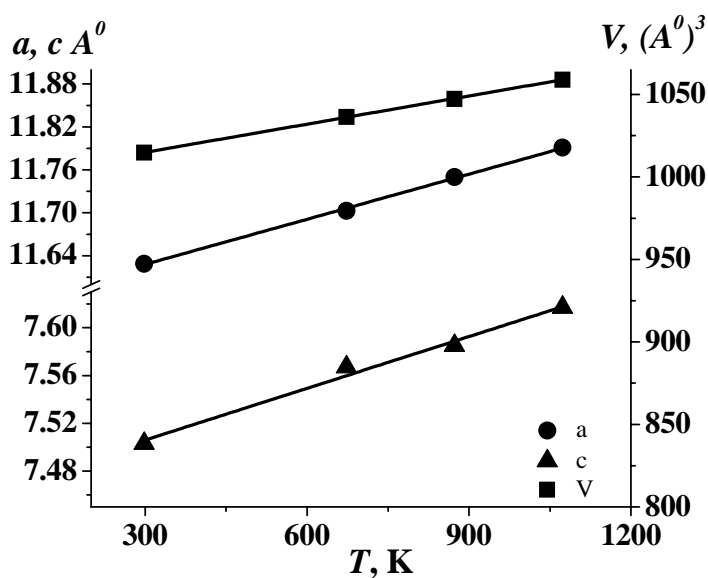


Рис. 3. Зависимости параметров элементарной ячейки $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ от температуры на воздухе.

Для определения возможности замещения кобальта на другие $3d$ -переходные металлы, образования твердых растворов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$, где $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$, и установления соответствующих областей гомогенности оксидов с использованием глицерин-нитратной технологии были приготовлены образцы с $0 \leq x \leq 1$ для $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Cu}$ и с $0 \leq x \leq 2$ для $\text{Me} = \text{Fe}$ с шагом 0.1.

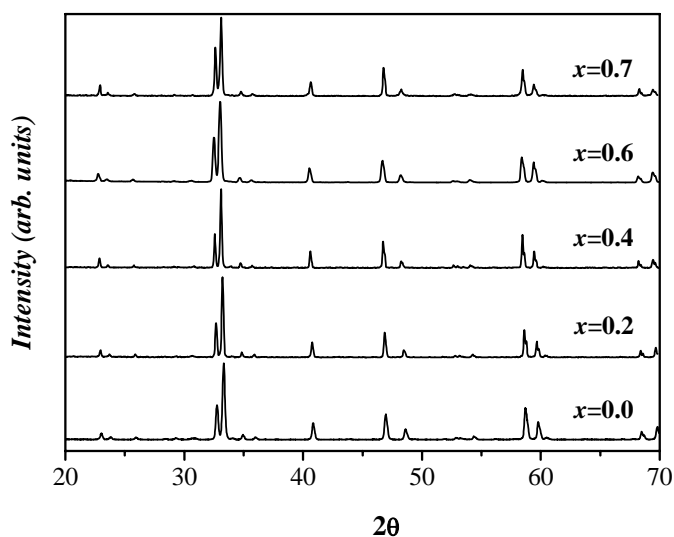


Рис. 4. Рентгенографические данные для $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$.

Было установлено, что однофазные сложные оксиды $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ образуются в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.7$ (рис. 4). Область гомогенности медь-замещенных

кобальтитов иттрия–бария $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ простирается до $x = 0.6$. При замещении кобальта на никель был получен единственный сложный оксид состава $\text{YBaCo}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$.

Подобно незамещенному $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, кристаллическая структура оксидов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ была описана в рамках тетрагональной ячейки $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ (пр. гр. $P4/mmm$). Для всех однофазных образцов из рентгенографических данных были вычислены параметры кристаллической решетки (табл. 3).

Таблица 3

Параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$
(Me = Fe, Ni, Cu)

| x | $a, \text{\AA}$ | $c, \text{\AA}$ | $V, (\text{\AA})^3$ | R_{Br} | R_f | R_p |
|--|-----------------|-----------------|---------------------|----------|-------|--------|
| $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ | | | | | | |
| 0.0 | 11.616(0) | 7.493(1) | 1011.19(0) | 0.77% | 0.77% | 16.30% |
| 0.1 | 11.623(0) | 7.505(1) | 1013.88(0) | 2.20% | 3.23% | 13.45% |
| 0.2 | 11.630(1) | 7.511(0) | 1016.05(1) | 2.17% | 2.30% | 12.90% |
| 0.3 | 11.633(1) | 7.521(0) | 1017.80(1) | 2.32% | 3.37% | 14.00% |
| 0.4 | 11.640(1) | 7.528(0) | 1019.97(0) | 2.84% | 3.36% | 7.50% |
| 0.5 | 11.642(1) | 7.539(1) | 1021.82(1) | 2.11% | 2.76% | 14.50% |
| 0.6 | 11.648(1) | 7.544(0) | 1023.54(0) | 1.97% | 2.24% | 12.50% |
| 0.7 | 11.653(0) | 7.558(1) | 1026.32(0) | 1.64% | 2.28% | 13.30% |
| $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ | | | | | | |
| 0.1 | 11.628(1) | 7.496(0) | 1013.616(1) | 2.86% | 3.24% | 7.72% |
| $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ | | | | | | |
| 0.1 | 11.619(0) | 7.502(1) | 1012.80(0) | 2.32% | 3.25% | 11.50% |
| 0.2 | 11.622(1) | 7.508(1) | 1014.11(0) | 1.99% | 3.41% | 12.40% |
| 0.3 | 11.626(1) | 7.515(0) | 1015.76(1) | 2.57% | 4.52% | 14.20% |
| 0.4 | 11.634(1) | 7.519(1) | 1017.70(1) | 1.94% | 2.18% | 5.34% |
| 0.5 | 11.635(0) | 7.528(1) | 1019.09(1) | 4.80% | 3.81% | 10.70% |
| 0.6 | 11.645(1) | 7.530(0) | 1021.11(0) | 1.70% | 3.13% | 10.60% |

В качестве примера, на рисунке 5 представлены рентгенограммы однофазных оксидов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$, обработанных по методу Ритвелда.

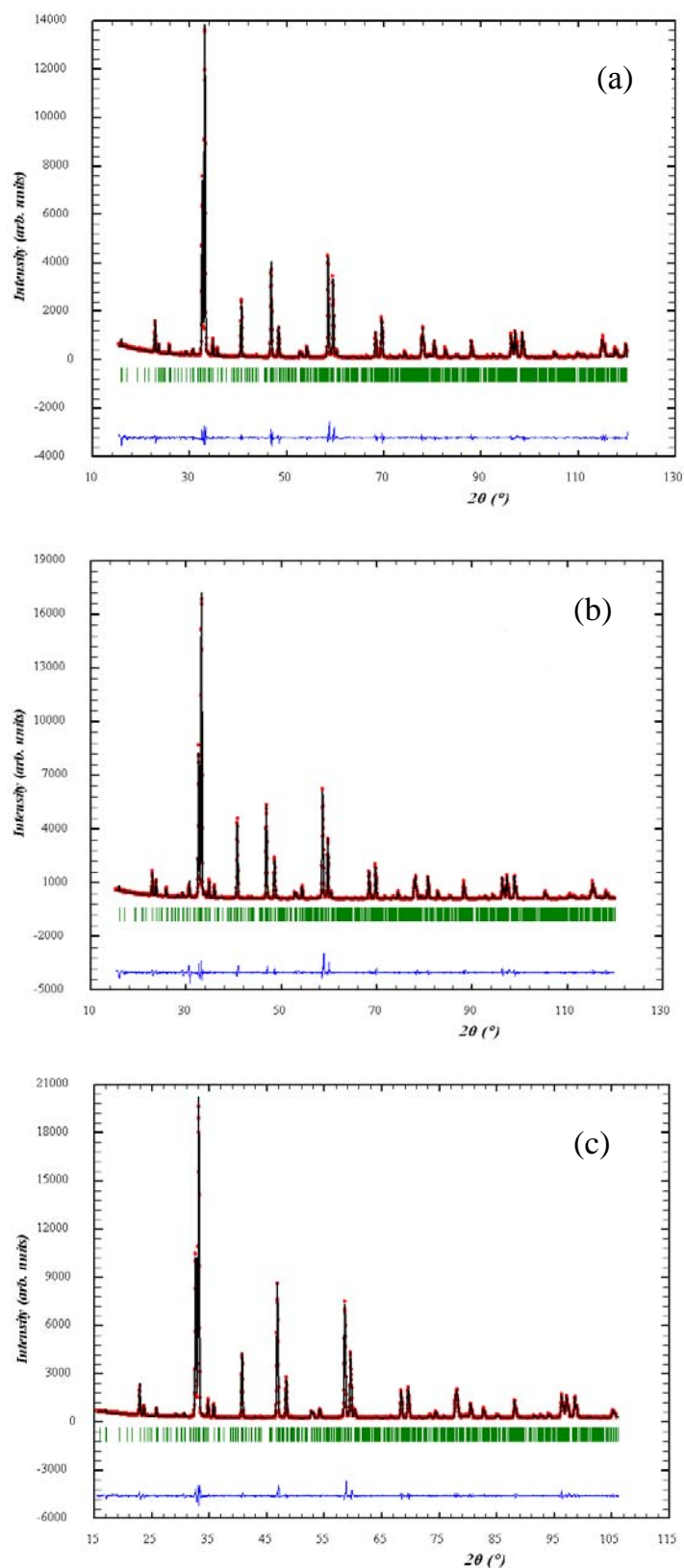


Рис. 5. Рентгенограммы сложных оксидов $\text{YBaCo}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ (a), $\text{YBaCo}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$ (b), $\text{YBaCo}_{1.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ (c), обработанные по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – теоретический спектр; сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром.

На рисунке 6 приведены концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек от содержания железа и меди (x) для рядов твердых растворов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.7$) (a, b) и $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) (c, d).

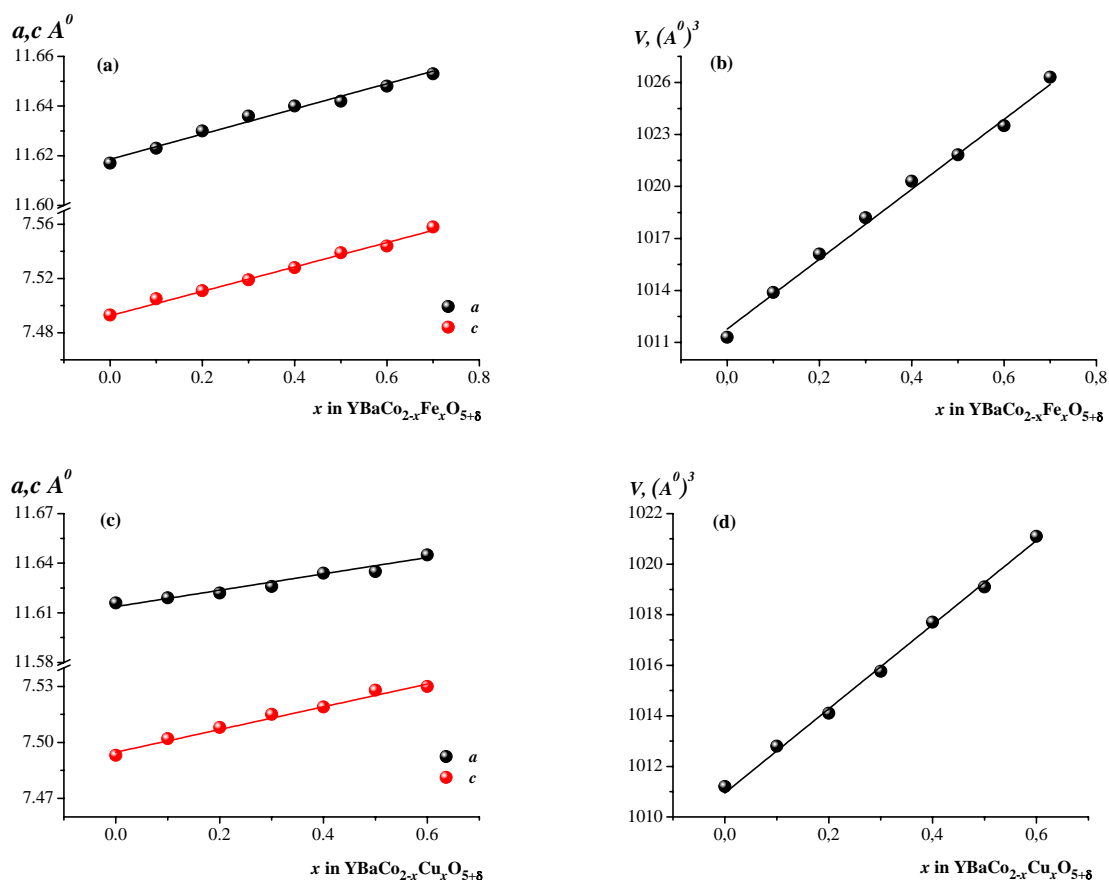


Рис. 6. Концентрационные зависимости параметров (a, c) и объема (b, d) элементарных ячеек для $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ (a, b) и $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ (c, d).

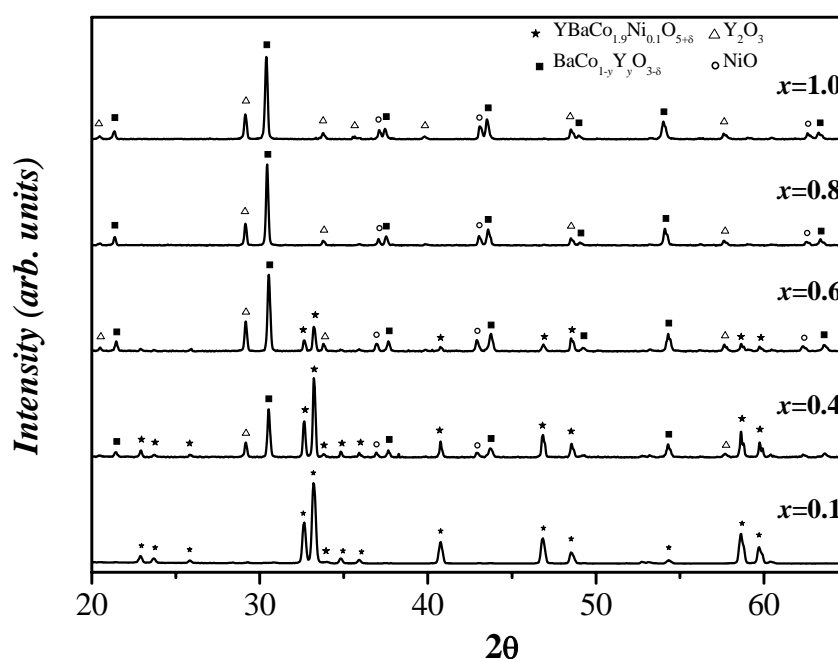
При введении железа или меди в подрешетку кобальта в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ наблюдается монотонное увеличение параметров и объема ячеек твердых растворов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$. Такие зависимости можно объяснить с точки зрения размерных эффектов. Замещение ионов кобальта ($r_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}} = 0.75 / 0.67 \text{ Å}$, к.ч. = 6) [12] большими по размеру ионами железа ($r_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}} = 0.785 / 0.725 \text{ Å}$, к.ч. = 6) или меди ($r_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}} = 0.87 / 0.68 \text{ Å}$, к.ч. = 6) [12], приводит к постепенному увеличению длины связи В-О и, как следствие, – к увеличению размеров элементарной ячейки.

Фазовый состав образцов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu), находящихся за пределами областей гомогенности, представлен в таблице 4.

Фазовый состав образцов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu)

| x | фазовый состав |
|--------------------|--|
| | $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ |
| $0.7 < x \leq 1.0$ | $\text{Ba}_{1-z}\text{Y}_z\text{Fe}_{1-a}\text{Co}_a\text{O}_{3-\delta}$, YFeO_3 , $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, $\text{YBaCo}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{5+\delta}$ |
| | $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ |
| $0.1 < x \leq 0.6$ | $\text{YBaCo}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$, Y_2O_3 , NiO |
| $0.6 < x \leq 1.0$ | NiO , $\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$, Y_2O_3 |
| | $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ |
| $0.6 < x \leq 1.0$ | $\text{YBaCo}_{1.4}\text{Cu}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}$, Y_2BaCuO_5 , $\text{BaCo}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ |

На рисунке 7 представлены рентгенографические данные для никель-замещенных твердых растворов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$.

Рис. 7. Рентгенографические данные для $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$.

На рисунке 8 показаны рентгенограммы многофазных образцов номинальных составов $\text{YBaCo}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{YBaCo}_{1.2}\text{Cu}_{0.8}\text{O}_{5+\delta}$.

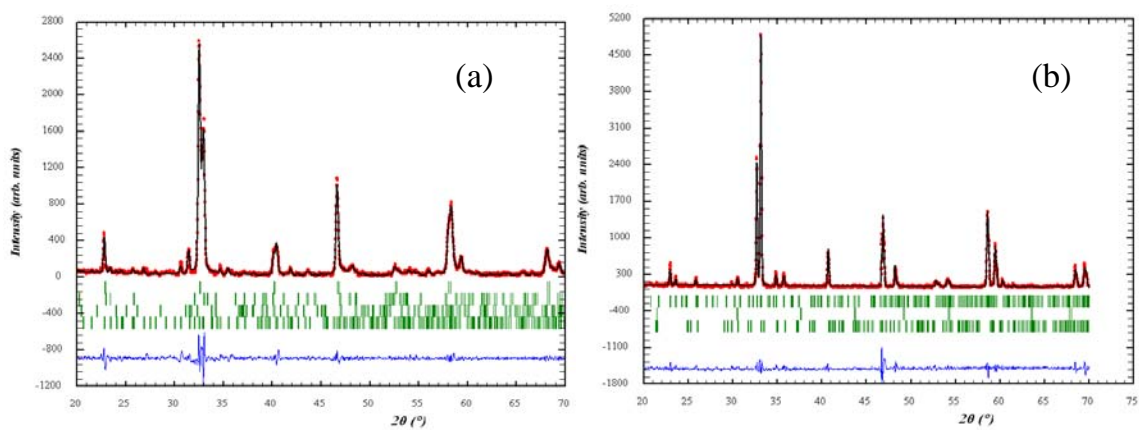


Рис. 8. Рентгенограммы многофазных образцов номинального состава $\text{YBaCo}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{5+\delta}$ (a), $\text{YBaCo}_{1.2}\text{Cu}_{0.8}\text{O}_{5+\delta}$ (b), обработанные по методу Ритвелда.

2. Кислородная нестехиометрия $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me=Fe, Ni, Cu)

Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) как функцию температуры (в интервале 298 – 1373 К) на воздухе.

Образцы для исследований были синтезированы по глицерин-нитратной технологии. Однофазность полученных оксидов подтверждена методом рентгенофазового анализа. Для термогравиметрического эксперимента использовали навески образцов 1 – 1.5 г.

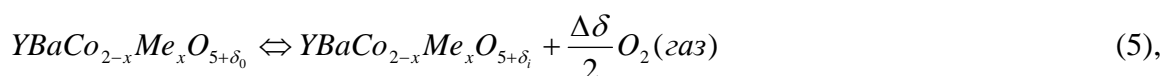
Были получены экспериментальные зависимости изменения массы образцов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) от температуры при давлении кислорода $P_{O_2} = 0.21$ атм.

Измерения проводили в статическом и динамическом режимах.

В статическом режиме образец (навеска 1 – 1.5 г), предварительно взвешенный в платиновом тигле, нагревали на воздухе до температуры начала измерений и выдерживали в течение 10 часов до установления равновесия между твердой и газовой фазами, затем повышали температуру и снова дожидались постоянства массы образца. Исследуемый интервал температур 600 – 1273 К на воздухе проходили в режиме нагревания и охлаждения через 100°.

В динамическом режиме непрерывно фиксировали изменение массы образца при нагревании и охлаждении со скоростью 0.5–2 К/мин от комнатной температуры до 1273 – 1373 К на воздухе.

Обратимые изменения массы образцов свидетельствовали о том, что обмен между твердой и газовой фазой происходит только по кислороду по реакциям:



где $\Delta\delta = \delta_i - \delta_0$, δ_0 – величина отклонения от стехиометрии по кислороду при начальных условиях T° , $P_{O_2}^\circ$; $\Delta\delta$ – относительная кислородная нестехиометрия; δ_i – абсолютное значение отклонения от стехиометрического состава по кислороду при текущих T_i , P_{O_2i} .

Величина $\Delta\delta = \delta_i - \delta_0$ связана с регистрируемыми изменениями массы образцов при переходе от начальных условий к текущим следующим соотношением:

$$\Delta\delta = \delta_i - \delta_0 = \frac{\Delta m \times M}{m_0 \times M_O} \quad (6),$$

где Δm – изменение массы образцов при переходе от начальных условий к текущим; m_0 – масса образца при фиксированных параметрах T° , $P_{O_2}^\circ$, принятых за начало отсчета; M – молекулярная масса оксида $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$; M_O – атомная масса кислорода.

По формуле (6) были рассчитаны значения относительной кислородной нестехиометрии для $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ ($Me = Fe, Ni, Cu$) во всем исследованном интервале температур на воздухе. В качестве начальных условий были выбраны $T = 298$ К и $P_{O_2} = 0.21$ атм, т.е. точка, в которой образцы имели наибольшую массу. На рисунке 9, в качестве примера, представлена зависимость относительной кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе для $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$. Сплошная линия – данные, полученные в динамическом режиме (скорость охлаждения 1 К/мин); точки – данные, полученные в статическом режиме (выдержка в точке при заданной температуре 10 часов).

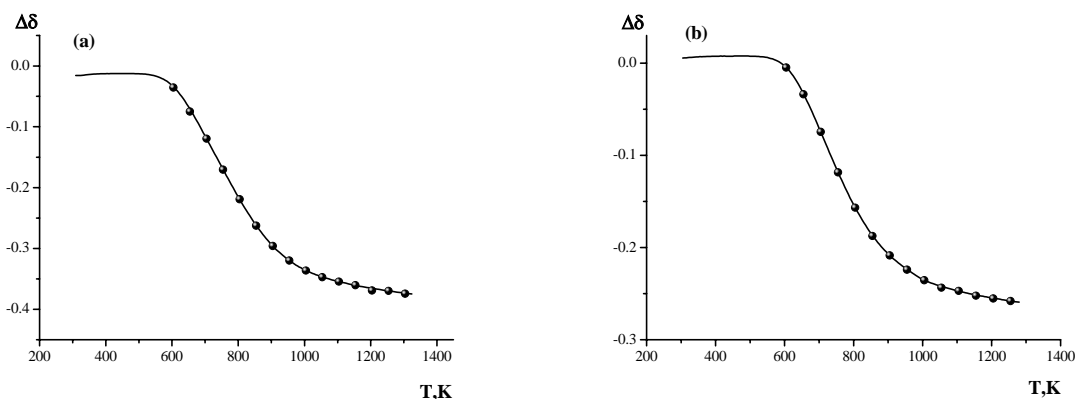


Рис. 9. Зависимости относительной кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе для $YBaCo_{2-x}Cu_xO_{5+\delta}$: (a) $x=0$ и (b) $x=0.2$.

Обмен кислородом между газовой фазой и исследованными образцами начинается на воздухе при температуре выше 600 К. Хорошее совпадение данных, полученных в динамическом и статическом режимах, свидетельствует о достаточно высокой скорости обмена кислорода между твердой и газовой фазами.

Абсолютные значения кислородного индекса δ для $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ ($x = 0; 0.2; 0.4$) определяли методом прямого восстановления образцов в токе водорода непосредственно в ТГ-установке при 1273 К, для $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ ($Me = Ni, Cu$) определяли методом йодометрического титрования, на образцах медленно охлажденных до комнатной температуры. Результаты определения абсолютной нестехиометрии, полученные в двух параллелях, оказались воспроизводимыми.

Для перехода от относительной шкалы нестехиометрии к абсолютной необходимо получить хотя бы одно абсолютное значение δ при любых T и P_{O_2} . Определение абсолютной величины кислородного дефицита проводили методом полного восстановления образцов в токе водорода. Восстановление проводили непосредственно в

ТГ установке до оксидов $Y_4Ba_3O_9$, BaO и металлических кобальта Co и железа Fe в двух – трех параллелях.

Водород, участвующий в реакции, получали электролизом воды в стандартном генераторе водорода САМ-2. Для предотвращения смешения водорода с кислородом воздуха в разогретом реакторе, последний предварительно заполняли аргоном. Пропуская водород в ячейку, фиксировали изменение массы образцов во времени. При достижении постоянства массы образцов в течение 10 – 12 часов, реакцию считали законченной.

Значение абсолютной нестехиометрии δ рассчитывали по формуле:

$$\delta = \frac{M}{15.9994} - \frac{m_0 \times M_{Red}}{15.9994 \times m_{Red}}, \quad (6),$$

где M – молекулярная масса стехиометричных $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5.5}$; M_{Red} – суммарная молекулярная масса твердых продуктов реакции восстановления с учетом стехиометрических коэффициентов; m_0 – навеска $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ при T° на воздухе; m_{Red} – масса образца после восстановления при T° в атмосфере водорода; 15.9994 – атомная масса кислорода.

Йодометрический метод (косвенный) основан на титровании йода, выделившегося при взаимодействии окислителя с избытком йодида (KI). В этом методе титрование йода ведут обычно тиосульфатом натрия.

Рабочие растворы тиосульфата натрия готовили из перекристаллизованного препарата $Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$, с последующей установкой точной концентрации по дихромату калия. Для этого точную навеску дихромата калия (~0,01 г) растворяли в растворе хлороводородной кислоты (1:2), содержащей иодид калия. В ходе данного процесса происходит окислительно-восстановительная реакция и выделяется йод. Далее титровали выделившийся йод ~0,01 н раствором тиосульфатом натрия.

Средние значения абсолютной нестехиометрии для железо-замещенных оксидов, полученные методом восстановления, приведены к температуре 298 К с использованием термогравиметрических данных по уравнению 6. В таблице 5 представлены значения абсолютной нестехиометрии для оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$. Из таблицы 5 видно, что данные полученные разными авторами по различным методикам достаточно хорошо согласуются между собой.

Таблица 5

Значения абсолютной кислородной нестехиометрии для $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me = Fe, Ni, Cu) на воздухе при 298 K

| x | $5+\delta$ | метод | ссылка |
|--|-----------------|----------------------------|------------------|
| $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ | | | |
| 0.0 | 5.41 ± 0.01 | термогравиметрия | настоящая работа |
| | 5.40 ± 0.08 | йодометрическое титрование | настоящая работа |
| | 5.41 | йодометрическое титрование | [1, 2] |
| 0.2 | 5.53 ± 0.01 | термогравиметрия | настоящая работа |
| 0.4 | 5.64 ± 0.01 | термогравиметрия | настоящая работа |
| $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ | | | |
| 0.1 | 5.32 ± 0.08 | йодометрическое титрование | настоящая работа |
| $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ | | | |
| 0.2 | 5.26 ± 0.08 | йодометрическое титрование | настоящая работа |
| | 5.24 | | [13] |
| 0.4 | 5.19 ± 0.08 | | настоящая работа |
| | 5.19 | | [13] |
| 0.6 | 5.05 ± 0.08 | | настоящая работа |
| | 5.12 | | [13] |

При постепенном замещении кобальта на железо содержание кислорода в образцах увеличивается. Это связано с тем, что железо как более электроположительный элемент по сравнению с кобальтом ($\text{ЭО}_{\text{Fe}} = 1.64$; $\text{ЭО}_{\text{Co}} = 1.7$) [14] является полностью или частично донором электронов ($\text{Fe}_{\text{Co}}^{\bullet}$) и, следовательно, удерживает кислород в структуре оксида, препятствуя образованию дополнительного количества вакансий кислорода ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$).

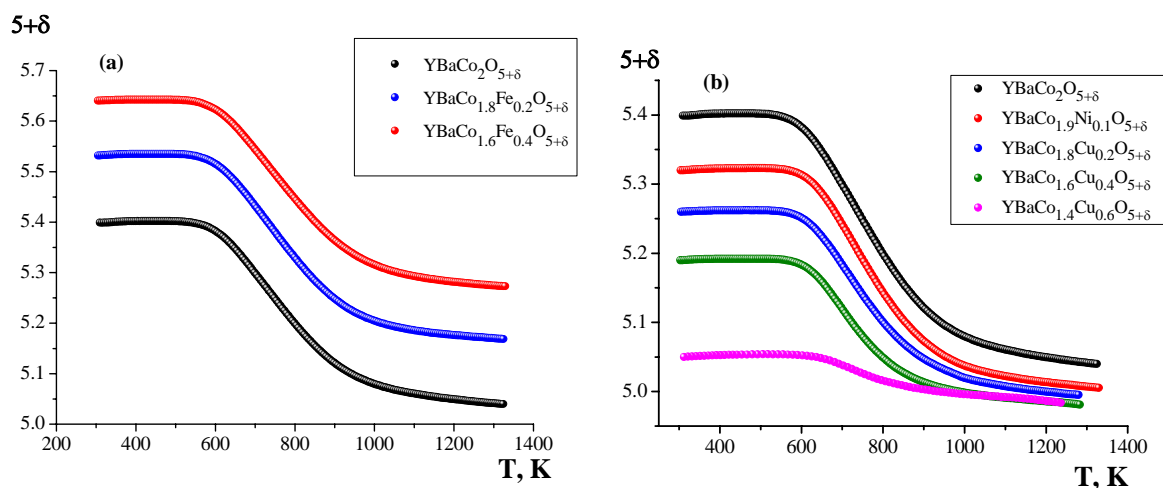


Рис. 10. Зависимости изменения содержания кислорода от температуры на воздухе для $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$: (a) Me=Fe и (b) Me = Ni, Cu.

Внедряемый в В-подрешетку никель (или медь) облегчает вакансионное разупорядочение кислородной решетки, так как становится полностью или частично акцептором электронов ($\text{Ni}_{\text{Co}}^{\prime}, \text{Cu}_{\text{Co}}^{\prime}$) ($\text{ЭО}_{\text{Ni}} = 1.75$; $\text{ЭО}_{\text{Cu}} = 1.75$) [14]. Для компенсации избыточного

отрицательного заряда акцепторных дефектов в структуре оксида появляется эквивалентное количество положительных зарядов – кислородных вакансий ($V_o^{\bullet\bullet}$) и/или электронных дырок.

Основываясь на результатах по восстановлению образцов $YBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ ($x = 0; 0.2; 0.4$) в атмосфере водорода и йодометрическому титрованию оксидов $YBaCo_{2-x}Me_xO_{5+\delta}$ ($Me=Ni, Cu$), были рассчитаны абсолютные значения δ для всех твердых растворов во всем исследованном интервале температур на воздухе (рис. 10).

3. Термомеханические свойства оксидов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$

(Me = Fe, Cu)

Измерения относительного увеличения размера образцов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me = Fe, Cu) с ростом температуры проводили на dilatометре DIL 402 C на воздухе в температурном интервале 298 – 1373 К со скоростью нагрева и охлаждения 5°К/мин.

Порошки исследуемых оксидов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me = Fe, Cu), полученных по глицерин-нитратной технологии, с добавлением 2–3 капель 10% водного раствора поливинилового спирта перетирали в ступке до полусухого состояния и прессовали под давлением 70–80 бар в форме брусков размером 2×4×15 мм с помощью гидравлического пресса. Полученные бруски спекали на воздухе при 1323 – 1473 К в течение 15 часов и затем медленно охлаждали до комнатной температуры со скоростью 100°/час.

Зависимости относительного линейного расширения $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me = Fe, Cu) от температуры в интервале 298 – 1273 К на воздухе, полученные в режиме нагревания и охлаждения, полностью совпадают и представлены на рисунке 11.

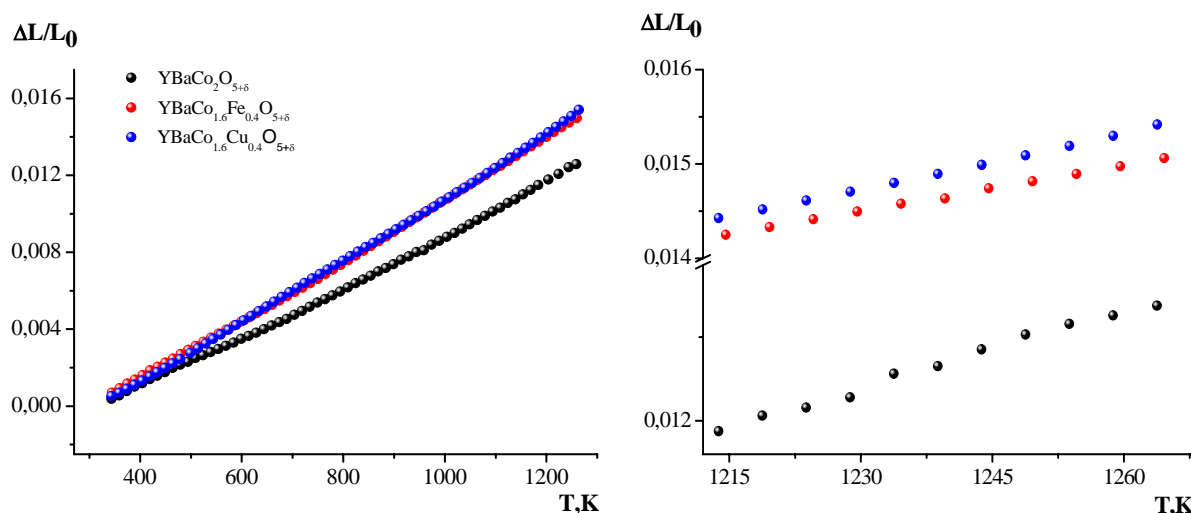


Рис. 11. Зависимости относительного линейного расширения $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me = Fe, Cu) от температуры: (a) 298 – 1273 К; (b) 1213 – 1268 К

Монотонный характер зависимостей $\Delta L/L = f(T)$ для $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me = Fe, Cu) свидетельствует об отсутствии фазовых переходов.

Изобарические зависимости $\Delta L/L = f(T)$ для $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me = Fe, Cu) были статистически обработаны линейным уравнением в температурном интервале 298 – 1200 К. Значения средних коэффициентов термического расширения (КТР), рассчитанных из dilatометрических данных, приведены в таблице 6.

Таблица 6

Значения средних коэффициентов термического расширения для $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$
(Me = Fe, Cu)

| состав | $\Delta T, \text{K}$ | $\text{КТР} \times 10^6, \text{K}^{-1}$ |
|--|----------------------|---|
| $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ | 298-1273 | 13.8 |
| $\text{YBaCo}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ | 298-1273 | 15.1 |
| $\text{YBaCo}_{1.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ | 298-1273 | 17.3 |

Поскольку частично замещенные слоистые перовскиты $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me = Fe, Cu) могут потенциально применяться в качестве катодов высокотемпературных твердооксидных топливных элементов, то важную роль играет их термомеханическая и химическая совместимость с материалом электролита. В настоящее время наиболее распространенными материалами электролитов, используемых для топливных элементов являются диоксид циркония ZrO_2 , допированный оксидом иттрия Y_2O_3 и допированный самарием или гадолинием диоксид церия $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ($\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$). Значения коэффициентов термического расширения электролитов на основе диоксида циркония и диоксида церия сведены в таблице 7.

Таблица 7

Значения коэффициентов термического расширения электролитов

| материал | $\Delta T, \text{K}$ | $\text{КТР} \times 10^6, \text{K}^{-1}$ | Ссылка |
|--|----------------------|---|--------|
| $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ | 303 – 1273 | 10.9 | [15] |
| $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ | 300 – 1173 | 12.5 | [16] |
| | 373 – 800 | 10.9 | |
| | 298 – 800 | 11.1 | |
| | 373 – 1173 | 12.8 | [17] |
| | 298 – 1073 | 12.62 | [18] |

Принято, что допустимая разница в значениях КТР электролитов и материалов катодов топливных элементов составляет не более 15%. Таким образом, за исключением $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ (Me = Fe, Cu), все исследованные сложные оксиды (по термомеханическим свойствам) вполне приемлемы для использования их в качестве катодных материалов ТОТЭ с электролитами на основе диоксида церия и диоксида циркония.

4. Химическая совместимость кобальтитов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}$) с различными электролитами

Химическая совместимость сложных оксидов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}$) по отношению к материалу электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$) изучена методом контактных отжигов в температурном интервале 1073 – 1373 К на воздухе.

Смеси, содержащие $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x = 0.0; 0.4; 0.6$), $\text{YBaCo}_{1.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}/\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ в массовом соотношении 1:1, тщательно перетирали в среде этилового спирта и подвергали термообработке в течение 20 часов при температурах 1173 К, 1273 К и 1373 К на воздухе.

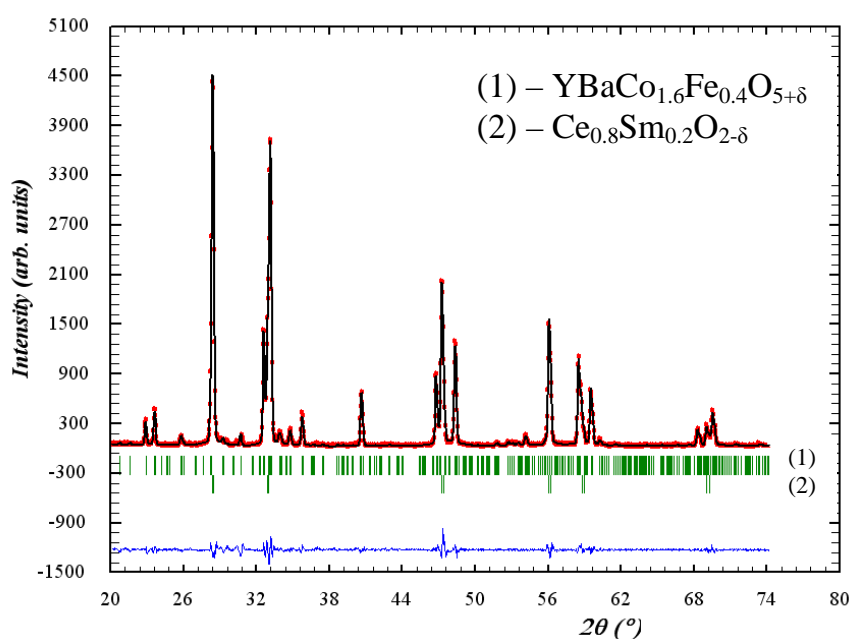


Рис. 12. Химическая совместимость $\text{YBaCo}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ($P_{\text{O}_2}=0.21$ атм и $T=1173$ К): точки – данные эксперимента, сплошная верхняя линия – теоретический спектр, сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и теоретической кривой.

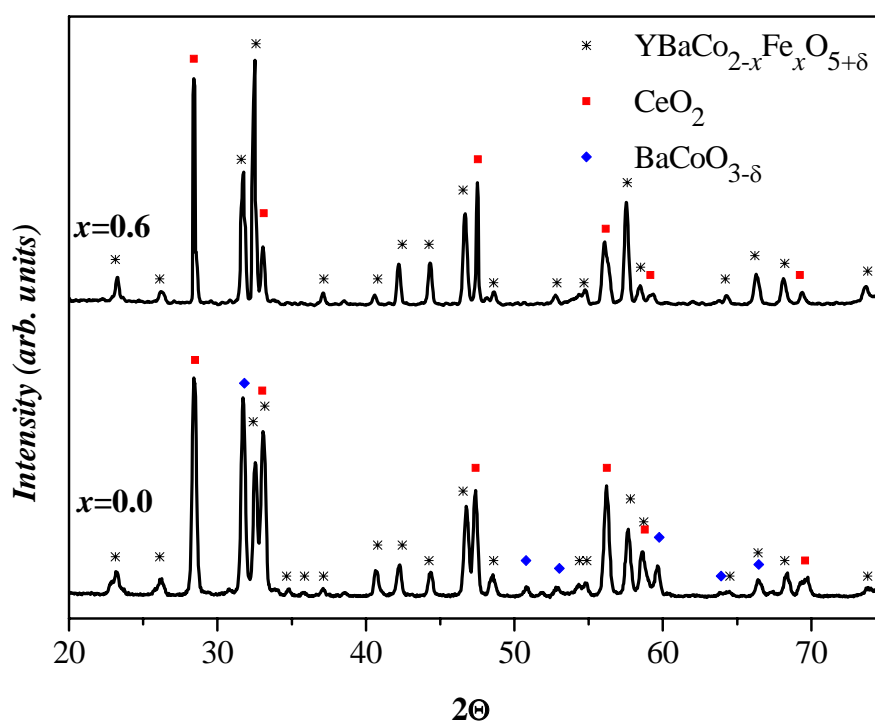


Рис. 13. Химическая совместимость $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($x=0; 0.6$) с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ ($T=1373$ К и $P_{\text{O}_2}=0.21$ атм)

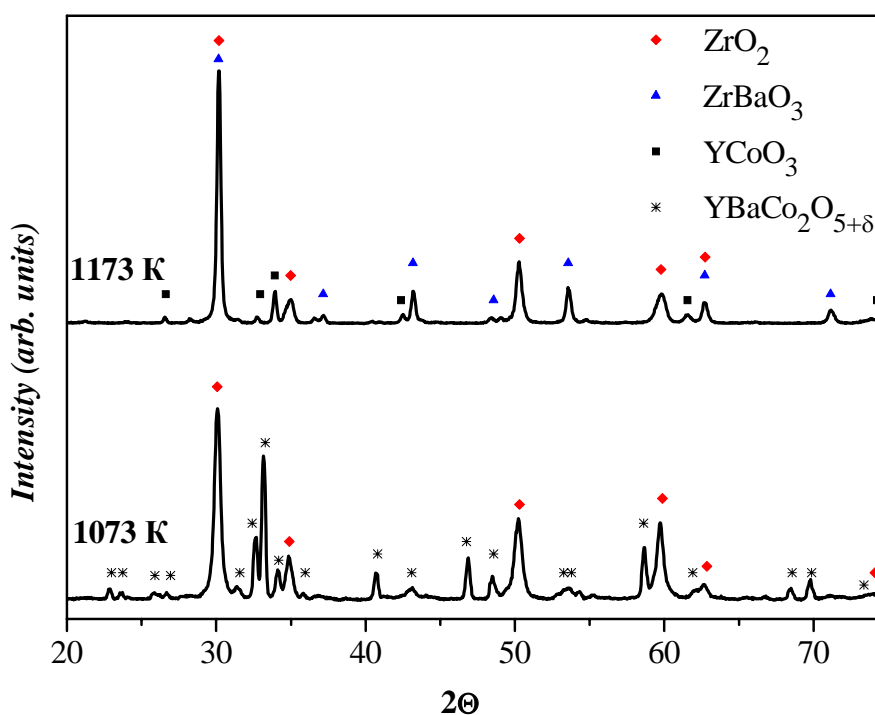


Рис. 14. Химическая совместимость $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ с электролитом $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ ($T=1073$ К, 1173 К и $P_{\text{O}_2}=0.21$ атм)

По результатам РФА установлено, что все исследуемые оксиды не взаимодействуют с $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ при температурах 1173 К и 1273 К (рис. 12). При температурах, выше указанных, наблюдается взаимодействие сложных оксидов состава $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}; x = 0.0; 0.4$) с материалом электролита. Оксид состава $\text{YBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}$ не взаимодействует с $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ во всем исследуемом интервале температур (рис. 13).

При контакте оксидов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}$) с $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$, начиная с 1173 К, на воздухе происходит образование продуктов взаимодействия. В качестве основной фазы на дифрактограммах отожженных смесей присутствовали рефлексы, относящиеся к цирконату бария BaZrO_3 (рис. 14).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Отработаны методы синтеза и определены границы существования твердых растворов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.7$), $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.1$) при 1373 К, $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) при 1273 К на воздухе.
2. Рассчитаны параметры элементарных ячеек твердых растворов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) и построены их зависимости от состава сложных оксидов. Установлено, что при увеличении степени замещения кобальта на другой 3d-металл в $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$, происходит монотонное увеличение параметров решетки.
3. С использованием высокотемпературной рентгеновской дифракции построены изобарические зависимости параметров ячейки $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ от температуры. Установлено, что в интервале 298 – 1073 К на воздухе кобальтит иттрия-бария кристаллизуется в тетрагональной ячейке (пр. гр. $P4/mmm$).
4. Для $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$) получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе. Показано, что содержание кислорода в сложных оксидах уменьшается с ростом температуры. В $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ с увеличением содержания железа содержание кислорода увеличивается, с увеличением содержания меди и никеля – уменьшается.
5. Рассчитаны коэффициенты термического расширения (КТР) сложных оксидов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}$; $x = 0.0; 0.4$) в широком температурном интервале на воздухе;
6. Исследована химическая совместимость оксидов $\text{YBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cu}$) с материалом электролита ($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$) при $1073 \leq T, \text{K} \leq 1373$ и $P_{\text{O}_2} = 0.21$ атм. Показано, что кобальтит $\text{YBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{5+\delta}$ в указанных условиях не взаимодействуют с оксидом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$, тогда как при контакте всех исследуемых оксидов с $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$, начиная с 1173 К на воздухе происходит образование цирконата бария BaZrO_3 .

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kim J.-H., Manthiram A. $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxides as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. P. 385-390.
2. Zhang K., Ge L., Ran R. et al. Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs. // Acta Materialia. 2008. V. 56. P. 4876-4889.
3. Dokiya M. SOFC system and technology. // Solid State Ionics. 2002. V. 152-153. P. 383-392.
4. Bouwmeester H. J.M. Dense ceramic membranes for methane conversion. // Catal. Today. 2003. V. 82. P. 141-150.
5. Haoshan H., Lu Z., Yingfang W. et al. Thermogravimetric study on oxygen adsorption/desorption properties of double perovskite structure oxides $\text{ReBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$. // J. Rare Earths. 2007. V. 25. P. 275-281.
6. Rautama E-L, Karppinen M. R-site varied series of $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ($\text{R}_2\text{Ba}_2\text{Co}_4\text{O}_{11}$) compounds with precisely controlled oxygen content. // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 1102-1107.
7. Seikh M., Raveau B., Caignaert V. et al. Switching from unusual to usual ferromagnetism in “112” $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5\pm\delta}$: By calcium doping. // J. Magnetism and Magnetic Mater. 2008. V. 320. P. 2676-2681.
8. Maignan A., Martin C., Pelloquin D., Nguyen N., Raveau B. Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen – Deficient Perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, Closely Related to the “112” Structure. // J. Solid State Chem. 1999. V. 142. P. 247-260.
9. Akahoshi D., Ueda Y. Oxygen nonstoichiometry, structures and physical properties of $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($0.00 \leq \delta \leq 0.52$). // J. Solid State Chem. 2001. V. 156. P. 355-363.
10. Aurelio G., Curiale J., Sanchez R.D. Effects of oxygen non-stoichiometry on the physical properties of the $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ layered cobaltites. // Physica B. 2006. V. 384. P. 106-109.
11. Khalyavin D.D., Argyriou D.N., Amann U. et al. Spin-state ordering and magnetic structures in $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5.5/5.44}$. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 134407-134422.
12. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. // Acta Cryst. 1976. A. 32. P. 751–767.
13. Zhou W. Solid Solution of $\text{YBaCu}_x\text{Co}_{2-x}\text{O}_5$ ($0 \leq x \leq 1$) and its Intergrowth with $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. // Chem. Mater. 1994. V. 6. P. 441-447.
14. Оллред А., Рохов Е.В. Взаимосвязь электроотрицательности и строения элементов. // Ж. неорган. хим. 1958. Т. 5. № 6. С. 264.

15. Tsipis E.V., Kharton V.V. Electrode materials and mechanisms in solid oxide fuel cells: brief review. // J. Solid State Electrochem. 2008. V. 12. P. 1367-1391.
16. Pikalova E.Yu., Murashkina A.A., Maragou V.I. et al. CeO₂ based materials doped with lanthanides for applications in intermediate temperature electrochemical devices. // J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 6175-6183.
17. Xu Q., Huang D., Zhang F. Structure, electrical conducting and thermal expansion properties of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} composite cathodes. // J. Alloys and Compounds. 2008. V. 454. P. 460-465.
18. Zheng Y., Zhou M., Ge L. et al. Effect of Dy on the properties of Sm-doped ceria electrolyte for IT-SOFCs. // J. Alloys Compounds. 2011. V. 509. P. 1244-1248.